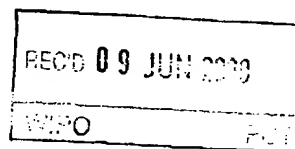


PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
NATIONAL BOARD OF PATENTS AND REGISTRATION

Helsinki 5.5.2000

PCT/FI 0 0 / 0 0 2 3 9



ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT

19/10



Hakija
Applicant

Kemira Chemicals Oy
Helsinki

Patenttihakemus nro
Patent application no

990657

Tekemispäivä
Filing date

24.03.1999

EPO - DG 1

Kansainvälinen luokka
International class

C01B

17. 12. 2001

Keksinnön nimitys
Title of invention

(37)

"Menetelmä fosforihapon laadun parantamiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

Pirjo Kaila
Tutkimussihteerit

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 300,- mk
Fee 300,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

MENETELMÄ FOSFORIHAPON LAADUN PARANTAMISEKSI

- 5 Keksintö kohdistuu menetelmään tuottaa samanaikaisesti elintarvike- ja rehulaa-
tuista fosforihappoa kiteyttämällä fosforihapon hemihydraattia, $\text{H}_3\text{PO}_4 \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$,
esipuhdistetusta syötehaposta.

- 10 Fosforihappoa voidaan valmistaa märkämenetelmällä antamalla mineraalihapon,
useimmiten rikkihapon, reagoida kalsiumfosfaattirikasteen kanssa, jolloin syntyy
laimeaa, noin 30 % P_2O_5 :tä sisältävää fosforihappoa sekä kalsiumsulfaattisakkaa.
Suodatuksen jälkeen happo sisältää monenlaisia anionisia epäpuhtauksia, kuten
sulfaattia ja fluoriyhdisteitä sekä kationisia epäpuhtauksia, joista merkittävimmät
ovat rauta, alumiini, magnesium ja kalsium sekä orgaanisia epäpuhtauksia. Epä-
puhtauksien määrä ja laatu ovat riippuvaisia ennen kaikkea raaka-aineena käyte-
tystä raakafosfaatista.

15

- Tyypillisessä märkähappomenetelmässä rikkihappo reagoi kalsiumfosfaattirikasteen
kanssa. Kun syntynyt kipsi erotetaan suodattamalla saadaan noin 30 % P_2O_5 sisältä-
vä happo, joka väkevöidään edelleen noin 50-55 % P_2O_5 väkevyyteen. Valtaosa
fosfaattirikasteen epäpuhtauksista jää fosforihappoon ja siksi tätä happoa käytetään
20 tyypillisesti vain lannoiteraaka-aineena.

- 25 Märkäfosforihapon puhdistamiseksi on kehitetty monenlaisia puhdistusmenetelmiä,
jotta epäpuhtauksien pitoisuudet voitaisiin alentaa sellaiselle tasolle, että happoa
voitaisiin käyttää muihinkin tarkoituksiin kuin lannoitteiden valmistukseen. Tun-
nettuja puhdistusmenetelmiä ovat mm. liutinuutto, liuottimen avulla saostaminen,
epäsuorapuhdistus ja ioninvaihtomenetelmät.

- 30 Vallitseva keino valmistaa puhdasta elintarvikelaatuista tai teknistä fosforihappoa
on erottaa epäpuhtaudet märkähappomenetelmänhaposta uuttamalla orgaanisen
liuottimen avulla (Davister, A., Martin, G., From wet crude phosphoric acid to high
purity products, Proc. Fertilizer Soc., (1981), No. 201).

Fosforihappoa valmistetaan myös termisellä uunimenetelmällä, missä raakafosfaa-
tista ja hiilestä valmistetaan alkuainefosforia, joka poltetaan fosforipentoksidiksi ja

hydrolysoidaan puhtaaksi fosforihapoksi. Tämä menetelmä on kallis ja energiaa kuluttava.

5 Tunnetaan myös keinoja fosforihapon puhdistamiseen kiteyttämällä. Monessa näistä menetelmistä valmistetaan ensin välituote, kuten ureafosfaatti (DE-A-2511345) ja aniliinifosfaatti (WO 97/00714), joka jatkoreaktiossa muodostaa fosforihappoa ja kierrätettävän reagenssin tai sivutuotteen. Nämä menetelmät soveltuvat paremmin fosfaattisuolojen esim. ammoniumfosfaatin kuin fosforihapon valmistukseen.

10

Parannuksena näihin on kehitetty menetelmiä missä fosforihappoa itsessään kiteytetään, joko hemihydraattina, $\text{H}_3\text{PO}_4 \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, (EP-B1 0209920) tai ilman kidevesiä, H_3PO_4 (GB-A 2078694). Näissä menetelmissä puhdistustulos ei ole ollut kovin hyvä tai on tarvittu hyvin väkevää happoa (68 % P_2O_5). Venäläisessä patentissa 15 (RU-C1- 2059570) on esitetty kiteytysmenetelmä, missä vasta neljällä kiteytyksellä on saatu riittävän puhdasta elintarvikelaatuista fosforihappoa. Tunnetaan myös menetelmiä (JP-hakemus 3-237008 ja JP-hakemus 3-193614), joissa fosforihappo-kiteytyksellä tehdään elektroniikkalaatua elintarvikelaatuisesta fosforihaposta.

20 Rehulaatuinen fosforihappo valmistetaan yleensä märkämenetelmällä valmistetusta haposta saostamalla käyttökohteen kannalta haitalliset ionit erilaisilla saostusmenetelmillä ja erottamalla sakat haposta. Tarvittaessa väkevöidään happo haluttuun väkevyyteen.

25 Uutto- tai kiteytysmenetelmissä tarvitaan esikäsittely, missä poistetaan kiintoainetta ja prosessissa huonosti puhdistuvia ioneja. Ongelmana on usein erillinen prosessivaihe ja epäpuhtauksia sisältävä sivuvirta, jolle pitää löytää jokin sijoituskohde.

30 Kirjallisuudesta tunnetaan useita menetelmiä, millä yksittäisiä ioneja (esim. As, SO_4) saostetaan fosforihaposta.

Magnesiumin poistamiseksi fosforihaposta löytyy paljon menetelmiä (FI-patentti 95905, US-patentti 3642439, US-patentti 4299804, US-patentti 4243643 ja US-patentti 3819810). Menetelmät vaativat oman prosessinsa ja tuottavat yleensä si-

- vutuotteen. Magnesiumia on myös ehdotettu poistettavaksi rikasteesta esimerkiksi esiliuottamalla (Chemical Engineering, September 1992, s.23). Tässäkin tapauksessa tarvitaan erillinen monivaiheinen prosessi. Beckerin mukaan (Pierre Becker, Phosphates and Phosphoric Acid, Raw Materials, Technology and Economics of the Wet Process, 1983, s. 432) ei kuitenkaan ole olemassa helppoa ja taloudellista keinoa magnesiumin poistamiseksi fosforihaposta.

- 10 Puhdistettujen fosforihappojen valmistuksessa on useita ongelmia. Termisessä menetelmässä on haittana korkea energiankulutus ja lisälaitteet haitallisten ympäristöpäästöjen estämiseksi. Uutossa tarvitaan iso yksikkö, jotta mutkikas prosessi olisi kannattava. Monessa uudessa menetelmässä on ollut ongelmia riittävän laadun saavuttamisessa.
- 15 Puhdistusmenetelmät tuottavat tyypillisesti runsaasti epäpuhtauksia sisältäviä hankalia sivuvirtoja, joita joudutaan erikseen käsittelemään sivutuotteiksi tai sijoittamaan kaatopaikoille.
- 20 Menetelmissä missä käytetään kierrätettävää uutto- tai saostuskemikaalia joudutaan säännöllisesti korvaamaan tehonsa menettänyttä reagenssia uudella. Lisäksi on aina mahdollisuus, että tuotteeseen jää kemikaalista myrkyllisiä tai muuten haitallisia jäämiä.
- 25 Fosforihappokiteytysmenetelmissä puhdistumiseen on tarvittu monta vaihetta (4-5), jotta elintarvikelaatuun päästäisiin. Kidevedettömän fosforihapon, H_3PO_4 , kiteytyksissä on lisäksi ollut haittana syötteeltä vaadittava korkea väkevyys ($>68\% P_2O_5$), mikä voimakkaasti lisää epäpuhtauksia sisältävän hapon viskositeettia.
- 30 Keksinnön tavoitteena on aikaansaada uusi menetelmä, missä märkähappoprosessia kehittämällä saadaan aikaan riittävän puhdas väkevä fosforihappo, josta kiteyttämällä saadaan sekä elintarvikelaatuista että rehujen valmistukseen soveltuvaa fosforihappoa.

Edellä mainitut keksinnön tavoitteet on nyt saavutettu uudentyyppisellä menetelmällä, joka sisältää esikäsittelyvaiheen, missä magnesium, arseeni ja sulfaatti säädetään lopputuotteiden kannalta sopivalle tasolle. Jos epäpuhtaustaso, esimerkiksi Mg- ja As-ionien osalta on jo riittävän alhaalla, esikäsittely voidaan näiden osalta jättää tekemättä. Magnesiumtaso säädetään edullisesti rikastuksen yhteydessä. Arseeni- ja sulfaattitaso säädetään märkähappovalmistuksen yhteydessä. Väkevöinnissä fluori haihtuu tarvittavalle tasolle kun happo on riittävän puhdasta ja moolisuhte $F/Si < 6$. Ennen syöttämistä fosforihappokiteytykseen poistetaan vielä käsittelyissä saostunut kipsi, siten parantaen, sekä kiteytyksen toimivuutta, että rehulaatuisen hapon laatua.

Lopputuotehapot saadaan kiteyttämällä fosforihappo -hemihydraatti- prosessilla, jossa uudelleenkiteytetty tuote kelpaa elintarvikekäyttöön ja prosessin emälius kelpaa rehukäyttöön.

Keksinnön mukaisen menetelmän pääasialliset tunnusmerkit ilmenevät oheisista patenttivaatimuksista 1-10.

Fosfaattiketjuun, joka alkaa kaivoksesta ja päättyy fosforihappotuotteisiin, tehdään sellaisia muutoksia että lannoitelaatuisen fosforihapon sijasta saadaan kaksi virtaa, joista puhtaampi soveltuu elintarvikelaatuiseksi fosforihapoksi (Official Journal of the European Communities, No. L339/59-60, (20.12.96) E338 Phosphoric Acid) ja emäliuoksena saatu täyttää rehufosfaateille asetettuja vaatimuksia (Chemical Economics Handbook, SRI International, November 1997; Animal Feeds, Phosphate Supplements). Happoja voidaan luonnollisesti käyttää myös muiden tuotteiden, esim pesuainefosfaattien valmistukseen. Kiteytysprosessista ei synny jätteitä vaan koko syöte saadaan muutettua jalostusarvoltaan paremmiksi tuotteiksi.

Keksinnön mukaisessa valmistusketjussa on edullista poistaa magnesium fosforihapon väkevöinnin ja fluorin poistumisen helpottamiseksi, sekä sen estämiseksi että magnesiumfosfaattia saostuu (FI-patentti 95905) fosforihappokiteytyksessä.

Vaikka on mahdollista hyödyntää rikasteita, joissa on jopa yli 2 % MgO , on teknisesti ja taloudellisesti eduksi, että rikasteessa on < 1,2 % MgO . Sen sijasta että fosforihaposta poistettaisiin magnesium erillisenä prosessina, fosfaattirikastusta on tehostettu siten, että laatu saadaan jatkon kannalta riittävän hyväksi. Vaahdotuspro-

5 sesseille on tyypillistä, että puhdistuksen loppuvaiheessa menetetään yhä kasvavassa määrin fosforisaantoa.

On siis oivallettu, että lisäämällä vahvamagneettinen erotin vaahdotuspiiriin loppuun saadaan sekä hyvä rikasteen laatu ja saanto. Fosfaatin rikastus vaahdottamalla

10 voidaan jättää alueelle, missä saanto on edelleen hyvä, ja tarvittava puhtaus saadaan magneettisen erotuksen avulla. Erotustehokkuutta optimoidaan tyypillisesti magneettikentän voimakkuudella, virtausnopeuksilla ja sovittamalla matriisiläpäisy syötteen hiukkaskokojakaumaan sopivaksi. Fosforihäviöitä voidaan minimoida säätämällä pesuja sopiviksi.

15 Magneettisessa erotuksessa keksinnön mukaisesti käytetään yli 1 Teslan, edullisesti 1-3 Teslan magneettivuontiheyttä.

Magneettierotuksen muita etuja ovat yksinkertainen prosessi, pieni investointi ja

20 alhaiset käyttökulut. Magneettisessa erotuksessa ei synny vaikeasti sijoitettavaa jätevirtaa ja erottuvat mineraalit ovat alkuperäisessä muodossaan ja sopivat siten yhdistettäväksi vaahdotusprosessista poistuvan rikastehiekan joukkoon. Magnesiumin lisäksi käsittelyssä poistuu myös muita epäpuhtauksia (esim. Fe, Al). Tyypillinen rikaste sisältää käsittelyjen jälkeen noin 37 % P_2O_5 ja < 0,8 % MgO .

25 Fosforihappovalmistuksessa apatiittirikaste liuotetaan märkähappomenetelmän mukaisesti rikkihapon ja fosforihapon seokseen ja erotetaan syntynyt kipsi. Syntynyt happo on väkevyydeltään noin 28 % P_2O_5 . Tässä vaiheessa puhtaampi rikaste antaa puhtaamman hapon jota on helpompi suodattaa.

30 Seuraavaksi fosforihappo väkevöidään. Noin 40 % P_2O_5 sisältävään happoon lisätään kalsiumia (esim. apatiittina), joka saostaa sulfaatin kipsiksi. Sulfaatti poistetaan, jotta happo olisi helpompi väkevöidä ja rehuhappoon ei jäisi sulfaattia täyteaineeksi. Erotetun kipsin sijoittaminen ei ole ongelma, koska märkähappoprosessissa

syntyy muutenkin kipsiä. Tarpeen mukaan annostellaan sulfidiä, esim. natriumsulfidina, arseenitason säätämiseksi hapossa halutulle tasolle. Samanaikaisesti voi saostua muitakin raskasmetalleja, kuten esim. kupari.

- Edellisestä vaiheesta saatu happo väkevöidään ja sakka, joka pääasiassa sisältää kipsiä, erotetaan kuumasta haposta (60-80 °C) linkoamalla ja/tai suodattamalla. Tämän vaiheen jälkeen hapon väkevyys on noin 58-60 % P_2O_5 , kiintoainepitoisuus < 0,05 % ja fluori < 0,18 % F.

- Saatu happo käytetään syötteeksi fosforihappokiteytysvaiheeseen. Ensin happo jähdytetään kiteytyksen kannalta sopivaan lämpötilaan lämmönvaihtimella. Jäähdyttävänä nesteinä voidaan käyttää vettä ja/tai kiteytysprosessista poistuvaa kylmää emäliuosta. Talvisin voi olla eduksi lämmittää emäliuosta alijäähtymisen estämiseksi esim. kuljetusten aikana.

- 15 Jäähdytetty happo, joka on fosforihappohemihydraatin, $H_3PO_4 \times 0,5 H_2O$, suhteen kylläinen, syötetään kiteyttimeen. Kiteytys tapahtuu lisäämällä noin 2 % siemenkideä ja jäähdyttämällä sopivalla nopeudella kunnes riittävä määrä kideä (30 -50 %) on syntynyt. Saatu kide sulatetaan ja kiteytetään uudelleen ainakin kerran, tyypillisesti kaksi kertaa.

20

Jotta kiteytysprosessi toimisi teknisesti hyvin ja hapon puhdistuminen olisi riittävä olosuhteiden on oltava tietyissä tarkoissa rajoissa. Keksinnön mukaisen menetelmän kiteytysvaiheeseen liittyvät merkittävimmät oivaltavat seikat ovat:

- Fosforin kanssa isomorfiset alkuaineet (esim. As, Cr, V) ja fosforihapon kanssa voimakkaasti kompleksoituvat ionit (esim. Fe) tulevat mukaan kiteeseen ellei kiteytysnopeus ole riittävän alhainen. Tarvitaan riittävä viipymä (noin 2 h), jotta ei ylitetä kriittistä kasvunopeutta, jota myös panoskiteytyksessä pidetään vakiona. Kun siemenkideet ovat kooltaan tyypillisesti < 100 μm ja kide tuotteen tyypillinen kidekoko on noin 0,7 mm saadaan kahden tunnin viipymällä keskimääräiseksi kiteiden kasvunopeudeksi noin 5 $\mu m/min$.

30

Jotta välttyttäisiin kiteytymiltä seinämille, kideslurryn ja kylmäaineen lämpötilaerot 1., 2. ja 3. kiteytysvaiheessa eivät saa ylittää 17 °C, 8 °C ja 6 °C. On lisäksi eduksi

jos lämpötilaero kiteytyksen alussa on pienempi kun kasvupinta-alaa ei vielä ole riittävästi.

- Keksinnön mukaisen menetelmän kiteytysvaiheiden tärkeä näkökohta on kiinnittää erityistä huomiota pesuun. Pesuun käytetään seuraavan kiteytysvaiheen emäliuosta. Kylläisyysaste säädetään hieman alikylläiseksi antamalla kylläisen emäliuoksen lämmetä noin 5 °C. Viimeisessä vaiheessa käytetään tuotekiteistä valmistettua pesuliuosta joka on vastaavasti säädetty alikylläiseksi. Koska pesuhappoja voidaan kierrättää takaisin prosessiin syötteenä, voidaan aina pestä riittävällä määrällä, jotta kidekakussa oleva epäpuhdas emäliuos poistuu mahdollisimman hyvin. Tyypillinen määrä on noin 1,5 kertaa kakussa olevan emäliuoksen määrä, mikä tyypillisesti on noin 10-30 % kakun painosta. Korkeat viskositeetit (> 2000 cP) kidelietteissä huonontavat pesutulosta, koska kiteet alkavat tarttua toisiinsa (agglomeroitua), jolloin ne sulkevat sisäänsä emäliuosta, jota ei saada poistettua pesulla.
- Siemenkidettä valmistetaan fosforihaposta, jossa on yli 60 % P_2O_5 ja < 500 ppm Fe. Tätä korkeampi siemenkidehapon rautapitoisuus huonontaa merkittävästi syntyvien tuotekiteiden laatua. Syntynyttä siemenkidelietettä, jossa on noin 30-40 % kidettä, jonka kidekoko on < 200 μm käytetään noin 3-5 % kiteytyksen syötön määrästä.
- Siten itse siemenkidettä lisätään noin 1-2 %. Siemeniksi ei siis kelpaa tuotekiteet tai niiden palasia, koska ne ovat todennäköisesti pinnoiltaan likaantuneita. Vasta kiteytysvaiheissa, missä syöte on vähintään yhtä puhdas kuin siemenkide (esim. 3.kiteytys), voidaan myös antaa spontaanin ydintymisen tapahtua.
- Keksinnön mukaisen menetelmän kiteytysvaiheiden sopivimmat olosuhteet on koottu taulukkoon 1.

Taulukko 1. Kiteytysten edulliset olosuhteet

	1. Kiteytys	2. Kiteytys	3. Kiteytys
Syötteen väkevyys, P_2O_5 -%	58-61	60-63	60-63
Liete/kylmäaine lämpöero, °C	<17	<8	<6
Viipymä, h	1,5-3	1,5-3	1,5-3
Kideprosentti	25-40	35-50	30-45
Siemenlietemäärä, % syötteestä	3-4	3-4	3-4
Kiteen kasvunopeus, $\mu\text{m}/\text{min}$	4-8	5-10	5-10

5 Kuva 1 esittää keksinnön mukaisen menetelmän kaaviokuvaa elintarvike- ja rehulaatuisen fosforihapon valmistamiseksi.

Kuva 2 esittää vertailukaaviokuvan lannoitelaatuisen fosforihapon valmistamiseksi.

10 Keksinnön mukaisella elintarvike- ja rehulaatuisella fosforihapon valmistusmenetelmällä on seuraavat edut verrattuna muihin prosesseihin:

15 Tuotantoketjussa ei synny vaikeasti sijoitettavia jätteitä vaan magneettierotuksesta tuleva rikastehiekka ja erotettava kipsi voidaan yhdistää tuotantoketjun normaaleihin virtoihin.

Kiteytyksessä kaikki epäpuhtaudet (kationit, anionit, orgaaniset, väri) erottuvat kerralla, eikä siten tarvita erillisiä prosessivaiheita tiettyjen ionien erottamiseksi.

20 Tällä prosessilla saadun elintarvikelaatuisen hapon laatu on monelta osin (erityisesti raskasmetallit ja orgaaninen aine) selvästi parempi kuin markkinoilla olevien vastaavien happojen laatu.

25 Investointi on pieni, koska merkittävä osa tarvittavista laitteistoista on jo olemassa (esim. väkevöintiyksiköt). Lisälaitteet on helppo sijoittaa olemassa olevan laitoksen yhteyteen.

Valmistukseen ei tarvita erillisen käsittelyn vaativia kiertäviä lisäkemikaaleja (esim. orgaanisia uutto- tai saostuskemikaaleja) joiden teho ajan mittaan pienenevät ja niitä on korvattava uusilla.

- 5 Energian kulutus prosessissa on pieni koska poistuva kylmä emäliuos jäähdyttää kiteytykseen tulevan syötteen. Koska kiteytyksessä kiteiden muodostumisessa vapautuva lämpö on yhtä suuri kuin niiden sulattamiseen tarvittava lämpö, nämäkin virrat korvaavat toisensa.
- 10 Prosessin käyttökulut ovat pienet, koska magneettierotus kuluttaa suuressa mitassa lähes yhtä vähän energiaa kuin pienessäkin mitassa.

Muussa esikäsittelyssä käytetään prosessiin luontaisesti kuuluvia aineita (apatiittia, silikaattia) tai edullisia jätevirtoja (natriumsulfidia).

15

Kiteytyksessä ei synny jätteitä jotka tarvitsisivat erillistä käsittelyä

Tarvitaan hyvin vähän käyttöhenkilökuntaa, koska prosessin osatekijät (magneettierotus, kiteytys, suodatus, sulatus) ovat kaikki tunnettuja ja luotettavia.

20

Pienen lisäinvestointitarpeensa ja alhaisten käyttökulujensa vuoksi tällaisella integroidulla prosessilla toteutettu elintarvikelaatuisen hapon valmistus on kannattava paljon pienemmässä mittakaavassa kuin esimerkiksi vallitsevalla uuttotekniikalla.

- 25 Sopii integroituun tuotantoon, missä valmistetaan useampia tuotelaatuja ainoastaan säätämällä prosessin kapasiteettia, uudelleenkiteytyskertoja tai ottamalla happoa eri välivaiheista.

30

Menetelmä on myös väkevöintimenetelmä jolloin kaikki väkevyydet $<66 \% \text{P}_2\text{O}_5$ ovat mahdollisia.

Parannetun puhdistustehokkuuden ansiosta kiteytysprosessin saanto on suurempi tai vastaavasti laatu parempi kuin aikaisemmin kirjallisuudessa esitetyt menetelmät.

Prosessia voidaan ajaa joko panosprosessina tai jatkuvatoimisena.

- 5 Talouden kannalta on tärkeää että fosforihäviöt ovat mahdollisimman alhaisia ja mahdollisimman aikaisessa vaiheessa tuotantoketjua. Siksi on edullista poistaa epäpuhtauksia jo rikastusvaiheessa luonnossa esiintyvänä stabiileina mineraaleina verrattuna siihen että saostetaan epäpuhtaudet yhdisteinä joita mahdollisesti joudutaan jopa viemään kaatopaikalle. Fosforihappokiteytysprosessissa tuotesaanto on 100 %, koska molemmat prosessista lähtevät virrat ovat tuotteita.

10 Esimerkki 1

Vahvamagneettiseen erottimeen syötettiin fosfaattirikastetta lietteenä, jossa kiintoaine oli noin 30 %. Magneettikentän voimakkuus oli 1,7 Teslaa. Syötteen ja tuotteen laadut ja määrät on esitetty taulukossa 2.

15

Taulukko 2.

	Fosfaattirikaste magneettierotukseen	Puhdistettu fosfaatti magneettierotuksesta	Saanto tuotteeseen
Massa-%			95,0
P ₂ O ₅ , %	36,1	37,5	98,4
K ₂ O, %	0,14	0,10	66,9
MgO, %	1,26	0,62	46,8
Na ₂ O, %	0,31	0,30	93,2
SiO ₂ , %	1,93	0,90	44,1
Fe ₂ O ₃ , %	0,6	0,3	45,6
Al ₂ O ₃ , %	0,3	0,2	59,2
CaO, %	49,9	51,0	96,9
CO ₂ , %	4,7	4,1	82,6

Esimerkki 2

Toisesta malmiesiintymästä peräisin oleva fosfaattirikaste, jossa oli 37,5 % P_2O_5 ja 1,83 % MgO käsiteltiin 2,0 Teslan magneettikentässä 25 % lietteenä. Fosforisaanto oli 95,3 % puhdistettuun tuotteeseen, jossa oli 38,4 % P_2O_5 ja 1,0 % MgO. Magneettisessa sivutuotteessa oli 23,7 % P_2O_5 ja 11,7 % MgO.

Esimerkki 3

10

Märkähappomenetelmällä valmistettu fosforihappo (27 % P_2O_5) väkevöitiin väkevyyteen 40 % P_2O_5 . Lisättiin 1 % fosfaattirikastetta sulfaatin saostamiseksi kipsinä 1 tunnin viipymällä lämpötilassa 50 °C. Fosforihapossa säädettiin moolisuhde F/Si <6, lisäämällä liukenevaa piilähdettä. Saostunut kipsi suodatettiin ennen väkevöintiä > 58 % P_2O_5 . Fosforihappo väkevöitiin ja erotettiin väkevöinnissä syntyneet kiintoaineet. Tällä tavalla valmistetussa hapossa oli 58,5 % P_2O_5 , 0,15 % F ja <0,05 % kiintoainetta.

Esimerkki 4

20

Fosforihappo, joka oli esikäsitelty esimerkkien 1 ja 3 mukaan kiteytettiin 110 litran jatkuvatoimisessa kiteyttimessä 1,8 tunnin viipymällä ja uudelleen kiteytettiin kahdesti 1,7 ja 2,2 tunnin viipymällä. Jokaisessa vaiheessa käytettiin noin 4 % siemenkidelietettä (<20 ppm Fe). Prosessin kokonaissaanto oli noin 30 %. Taulukossa 3 on esitetty syntyneiden väli- ja lopputuotteiden analyysit.

25

Taulukko 3.

	Syötehappo	Ensimmäinen kidetuote	Toinen kidetuote	Kolmas kidetuote	Prosessin emäliuos
P ₂ O ₅ -%	61	64,2	64,7	64,6	58,4
As-ppm	0,3	0,1	<0,1	<0,1	0,4
F-ppm	1700	80	10	<10	2000
Cl-ppm	<10	<10	<10	<10	<10
NO ₃ -ppm	6	<5	<5	<5	9
SO ₄ -ppm	3000	192	36	30	4200
Al-ppm	1200	100	11	2	1700
Ca-ppm	300	27	3	<2	460
Cr-ppm	3	0,5	<0,3	<0,3	3,7
Cu-ppm	0,7	<0,4	<0,2	<0,2	1,1
Fe-ppm	4500	600	70	16,6	5700
Mg-ppm	7000	450	47	8	10300
Mn-ppm	500	44	4	<2	720
Ni-ppm	4	0,3	<0,2	<0,2	5,7
Cd-ppm	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	0,5
V-ppm	10	2,5	0,3	<0,2	13,5
kiinto- aines, %	<0,05				

Esimerkki 5

- 5 Fosforihappo, joka oli esikäsitelty esimerkkien 1 ja 3 mukaan kiteytettiin 110 litran jatkuvatoimisessa kiteyttimessä 2,7 tunnin viipymällä ja uudelleen kiteytettiin kahdesti 1,1 ja 2,2 tunnin viipymällä. Prosessin kokonaissaanto oli noin 25 %. Jokaisessa vaiheessa käytettiin noin 4 % siemenkidelietettä (<20 ppm Fe). Puhdas tuotehappo laimennettiin vedellä loppuväkevyyteen 55,8 % P₂O₅. Taulukossa 4 on esitetty syöttöhapon ja lopputuotteiden analyysit.

Taulukko 4.

	Syötehappo	Puhdas tuotehappo	Prosessin emäliuos
P ₂ O ₅ -%	58	55,8	55,5
As-ppm	0,3	<0,1	<0,2
F-ppm	1500	3	0,21
HM-ppm *		<10	
Cl-ppm	8	<10	<10
NO ₃ -ppm	<5	<5	13
SO ₄ -ppm	4200	30	5400
Al-ppm	1500	5	1800
Ca-ppm	240	<2	310
Cr-ppm	3,3	<0,3	3,6
Cu-ppm	<0,4	<0,2	<0,4
Fe-ppm	4000	17,1	5000
Mg-ppm	7900	9	9800
Mn-ppm	570	<2	710
Ni-ppm	4,3	<0,2	5,8
Zn-ppm		0,93	
Pb-ppm		<0,1	
Cd-ppm	0,3	<0,1	0,4
Hg-ppm	<0,01		
V-ppm	11,4	<0,2	14,3
Haihtuvat hapot, µeq/g		0,024	
Kiinto- aines %	<0,05		

* raskasmetallisumma Food Chemicals Codex:in mukaisesti (1997, USA)

Esimerkki 6

Fosforihappoa kiteytettiin panoksena 0,6 m³ säiliökiteyttimeissä 2 tunnin ajan. Siemenkidelietettä käytettiin 3 % (250 ppm Fe). Lämpötilaero kidelietteen ja jäähdytysnesteen välillä oli aluksi 4 °C ja lopussa 8 °C seuraten tasaisen kiteen kasvun

5 käyrää. Kidemäärä oli 41 % ja kidekoko noin 1 mm.

Uudelleenkiteytyksessä viipymä oli ensimmäisessä tapauksessa 5 tuntia, kun siemenkidelietettä käytettiin 3 % ja lämpötilaero pidettiin vakiona (6 °C). Kidekoko oli noin 1 mm. Toisessa tapauksessa viipymä oli kolme tuntia ja lämpötila noudatti tasaisen kiteen kasvun käyrää (2... 6 °C). Molemmissa tapauksissa kidemäärä oli

10 31 % ja se erotettiin lingolla ja sen pesuun käytettiin 12,5 % pesuliuosta kidemäärästä. Prosessin kokonaissaanto on noin 35 %. Taulukossa 5 on esitetty panoskiteytysten olosuhteet.

Esimerkki 7

- Fosforihaposta, joka oli peräisin Marokosta, vähennettiin magnesiumpitoisuutta väkevöimällä ja kiteyttämällä magnesiumfosfaattia patentin FI-patentin 95905 mukaisesti. Puhdistettu happo laimennettiin 62,9 % P_2O_5 vedellä, kiteytettiin kerran lisäämällä 6 % puhtaasta fosforihaposta valmistettua siemenkideliettä (<20 ppm Fe). Kiteytyksessä jäähdytettiin lämpötilasta 23 °C lämpötilaan 7 °C viiden tunnin ajan. Lämpötilaero kideliетteen ja kylmäaineen välillä oli 7 °C. Kideliетteen viskositeetti oli 7500 cP, kiteet erotettiin lingolla ja kidetuotteen saanto oli 55 %. Esimerkissä on poikettu optimiolosuhteista esipuhdistuksen, saostuksen, syötehapon väkevyyden, siemenkidemäärän ja viskositeetin osalta, jolloin myös puhdistuminen on heikompi kuin muissa esimerkeissä. Puhdistuminen fosforihappokiteytyksessä on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Marokkohapon fosforihappokiteytys

	Väkevöity ja suodattettu Marokkohappo	Tuote fosforihappokiteytyksestä	Puhdistussuhde syöte/tuote
P_2O_5 -%	64	65,1	
F-%	0,13	0,026	5
SO_4 -%	0,9	0,33	2,7
Mg-%	0,44	0,089	4,9
Fe-%	0,39	0,09	4,3
Ca-%	0,21	0,11	2
Al-%	0,22	0,041	5,4
Mn-ppm	13	6	2,2
Zn-ppm	330	100	3,3
Cr-ppm	420	110	3,8
Cd-ppm	10	3,9	2,6
As-ppm	13	3,9	3,4
Cu-ppm	34	8	4,3
Pb-ppm	<0,2	<0,2	-

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä elintarvikelaatuisen fosforihapon tuottamiseksi kiteyttämällä fosforihapon hemihydraattia, $\text{H}_3\text{PO}_4 \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, esipuhdistetusta syötehaposta, **tunnettu** siitä, että kiteytykseen käytetty syötehappo puhdistetaan seuraavien vaiheiden avulla,
- 5 a) fosfaattirikasteen vaahdotusvaiheen jälkeen rikaste johdetaan vahvamagneettiseen erotusvaiheeseen Mg-ionien vähentämiseksi,
- b) fosfaattirikaste liuotetaan rikkihapon ja fosforihapon seokseen märkähappomenetelmän mukaisesti, poistetaan saostetut SO_4 - ja As-ionit sekä lisätään piilähdettä moolisuhteen F/Si säätämiseksi < 6 ,
- 10 c) fosforihappo väkevöidään, kiintoainesakka poistetaan ja F-ionit haihdutetaan,
- d) vaiheesta c saatu syötehappo, jonka väkevyys on $> 58 \% \text{ P}_2\text{O}_5$, kiintoainepitoisuus $< 0,05 \%$, Mg-ionipitoisuus $< 1,5 \%$, SO_4 -ionipitoisuus $< 1 \%$, As-ionipitoisuus $< 8 \text{ ppm}$ ja F-ionipitoisuus $< 0,2\%$, kiteytetään tasaisella kiteenkasvunopeudella $< 10 \mu\text{m}/\text{min}$ vastaten $< 25 \text{ p-}\%$ kidettä/tunti, kun lisätään enintään 2% siemenkidettä 40% :na kidelietteenä, jossa Fe-ionipitoisuus on $< 500 \text{ ppm}$ ja siemenkidekoko $< 200 \mu\text{m}$, lämpötilaeron ollessa ensimmäisessä kiteytyksessä $< 17^\circ\text{C}$, ja kiteet pestään seuraavan uudelleenkiteytysvaiheen alikylläisellä emäliuoksella,
- 20 e) vaiheesta d kiteytynyt fosforihappo sulatetaan, laimennetaan väkevyyteen $< 63\% \text{ P}_2\text{O}_5$, lisätään siemenkidettä ja kiteytetään kuten kohdassa d, lämpötilaeron ollessa $< 8^\circ\text{C}$ ja kiteet pestään seuraavasta uudelleenkiteytysvaiheesta saadulla alikylläisellä emäliuoksella,
- 25 f) vaiheesta e kiteytynyt fosforihappo sulatetaan, laimennetaan väkevyyteen $< 63\% \text{ P}_2\text{O}_5$, lisätään siemenkidettä ja kiteytetään kuten kohdassa d, lämpötilaeron ollessa $< 6^\circ\text{C}$ ja kiteet pestään tuotekiteistä valmistetulla alikylläisellä pesuliuoksella.
2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että suoritetaan ainoastaan yksi uudelleenkiteytys.
- 30 3. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäisen kiteytysvaiheen d emäliuos soveltuu rehulaatuiseksi fosforihapoksi.

4. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheista e ja/tai f kiteytynyt happo sulatetaan ja laimennetaan elintarvikelaatuiseksi fosforihapoksi.
- 5 5. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmän kiteytysvaihe toteutetaan panos- tai jatkuvatoimisena.
6. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että uudelleen kiteytysvaiheiden e ja f emäliuokset palautetaan syötehapoksi samaan ja/tai edelliseen vaiheeseen.
- 10 7. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheessa a käytetään yli 1 Teslan magneettivuon tiheyttä.
- 15 8. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheessa a käytetään edullisesti 1-3 Teslan magneettivuon tiheyttä.
9. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmän kiteytysvaiheissa kidelietteen viskositeetti on <2000 cP.
- 20 10. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kiteytysvaiheen d syöttöhapon väkevyys on <61 % P_2O_5 , Mg-ionipitoisuus <1,2 % Mg ja F-ionipitoisuus <0,18 %.

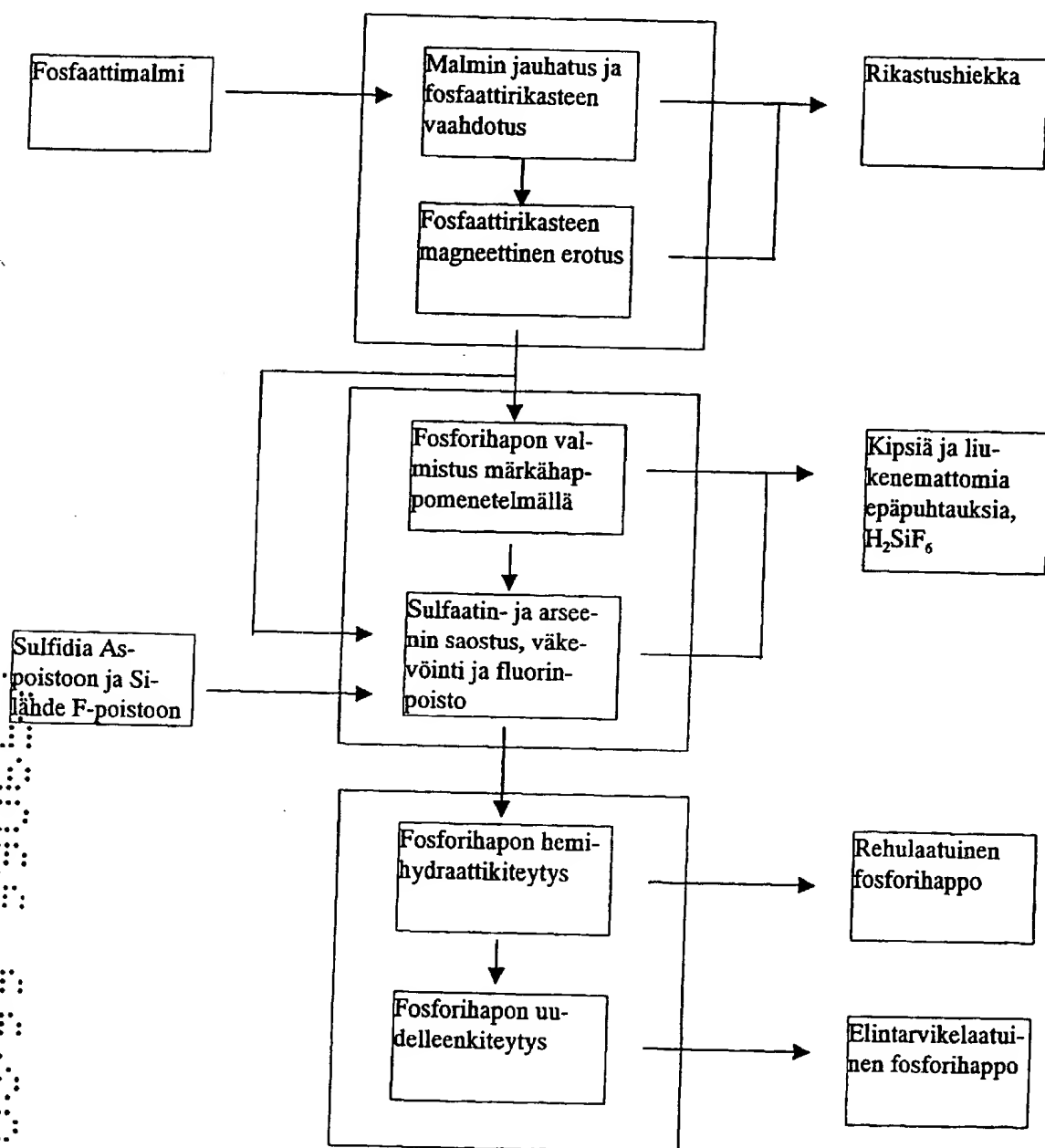
Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu menetelmään tuottaa samanaikaisesti elintarvike- ja rehulaatuista fosforihappoa kiteyttämällä fosforihapon hemihydraattia, $\text{H}_3\text{PO}_4 \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, esipuhdistetusta syötehaposta, joka puhdistetaan ja kiteytetään seuraavien vaiheiden avulla,

- a) fosfaattirikasteen vaahdotusvaiheen jälkeen rikaste johdetaan vahvamagneettiseen erotusvaiheeseen Mg-ionien vähentämiseksi,
- b) fosfaattirikaste liuotetaan rikkihapon ja fosforihapon seokseen märkähappomenetelmän mukaisesti, poistetaan saostetut SO_4 - ja As-ionit sekä lisätään piilähdettä moolisuhteen F/Si säätämiseksi < 6 ,
- c) fosforihappo väkevöidään, kiintoainesakka poistetaan ja F-ionit haihdutetaan,
- d) vaiheesta c saatu syötehappo, jonka väkevyys on $> 58 \%$ P_2O_5 , kiintoainepitoisuus $< 0,05 \%$, Mg-ionipitoisuus $< 1,5 \%$, SO_4 -ionipitoisuus $< 1 \%$, As-ionipitoisuus $< 8 \text{ ppm}$ ja F-ionipitoisuus $< 0,2\%$, kiteytetään tasaisella kiteenkasvunopeudella $< 10 \mu\text{m}/\text{min}$ vastaten $< 25 \text{ p-}\%$ kidettä/tunti, kun lisätään enintään 2% siemenkidettä 40% :na kidelietteenä, jossa Fe-ionipitoisuus on $< 500 \text{ ppm}$ ja siemenkidekoko $< 200 \mu\text{m}$, lämpötilaeron ollessa ensimmäisessä kiteytyksessä $< 17^\circ\text{C}$, ja kiteet pestään seuraavan uudelleenkiteytysvaiheen alikylläisellä emäliuoksella,
- e) vaiheesta d kiteytynyt fosforihappo sulatetaan, laimennetaan väkevyyteen $< 63\% \text{ P}_2\text{O}_5$, lisätään siemenkidettä ja kiteytetään kuten kohdassa d, lämpötilaeron ollessa $< 8^\circ\text{C}$ ja kiteet pestään seuraavasta uudelleenkiteytysvaiheesta saadulla alikylläisellä emäliuoksella,
- f) vaiheesta e kiteytynyt fosforihappo sulatetaan, laimennetaan väkevyyteen $< 63\% \text{ P}_2\text{O}_5$, lisätään siemenkidettä ja kiteytetään kuten kohdassa d, lämpötilaeron ollessa $< 6^\circ\text{C}$ ja kiteet pestään tuotekiteistä valmistetulla alikylläisellä pesuliuoksella.

Kuva 1

Elintarvike- ja rehulaatuisen fosforihapon valmistus



Kuva 2

Lannoitelaatuisen fosforihapon valmistus

